

## Kationische Polymerisation von N-Vinylcarbazol mit Azoisobuttersäurenitril und Tetrabromkohlenstoff

Kurze Mitteilung

Von

**J. W. Breitenbach, H. F. Kauffmann und O. F. Olaj**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 9. November 1970)

*Cationic Polymerization of N-Vinylcarbazole Initiated by  
Azoisobutyronitrile and Carbon Tetrabromide. (Short Communi-  
cation)*

Bei der unter Lichteinfluß durchgeführten Polymerisation von N-Vinylcarbazol (*NVC*) in Gegenwart von Tetrachlor- oder Tetrabromkohlenstoff besteht eine ungewöhnliche Wechselwirkung zwischen ionischen und radikalischen Prozessen<sup>1</sup>. Die mangelnde Kenntnis der photochemischen Prozesse erschwert die Aufstellung eines Reaktionsmechanismus. Es wurden daher Versuche mit einem konventionellen Radikalstarter, Azoisobuttersäurenitril (*AIBN*), unter Lichtausschluß durchgeführt.

In Abwesenheit von Tetrachlor- oder Tetrabromkohlenstoff verläuft die Polymerisation von *NVC* durch *AIBN* als radikalische Reaktion. In Abb. 1, Kurve 1, ist der Verlauf der Polymerisation in Benzollösung (*NVC*: 0,65 Mol/l; *AIBN*:  $5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l) bei 40° C in ihrem Anfangsstadium dargestellt. Die Polymerisationsgeschwindigkeit beträgt  $1,8 \cdot 10^{-5}$  Mol/l/Sec., der  $[\eta]$ -Wert des gebildeten Polymeren 63,2 ml g<sup>-1</sup> (in Benzollösung).

Das Verhalten des Systems ändert sich bei Zusatz von  $1 \cdot 10^{-2}$  Molen Tetrabromkohlenstoff pro Mol *NVC* grundlegend (Abb. 1, Kurve 2). Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt im Laufe der Reaktion zu und erreicht einen Höchstwert, der etwa 10mal so groß ist wie die Geschwindigkeit ohne Tetrabromkohlenstoffzusatz; der  $[\eta]$ -Wert des Polymeren liegt bei 4,3 ml g<sup>-1</sup>. Die bei höheren Umsätzen auftretende Verflachung der Kurve ist teils der Verarmung an Monomerem, teils der

<sup>1</sup> H. Horacek, Dissertation, Universität Wien, 1967.

in den späteren Stadien parallel zur Polymerisation auftretenden Bildung einer polymerisationsverzögernd wirkenden gefärbten Substanz zuzuschreiben. Der Umsatz wurde durch Ausfällung des Polymeren mit Methanol bestimmt; dadurch ist ein gewisser Verlust an extrem kurz-kettigem Polymeren möglich.

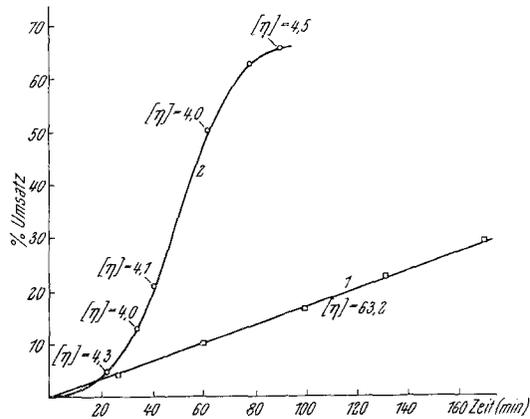
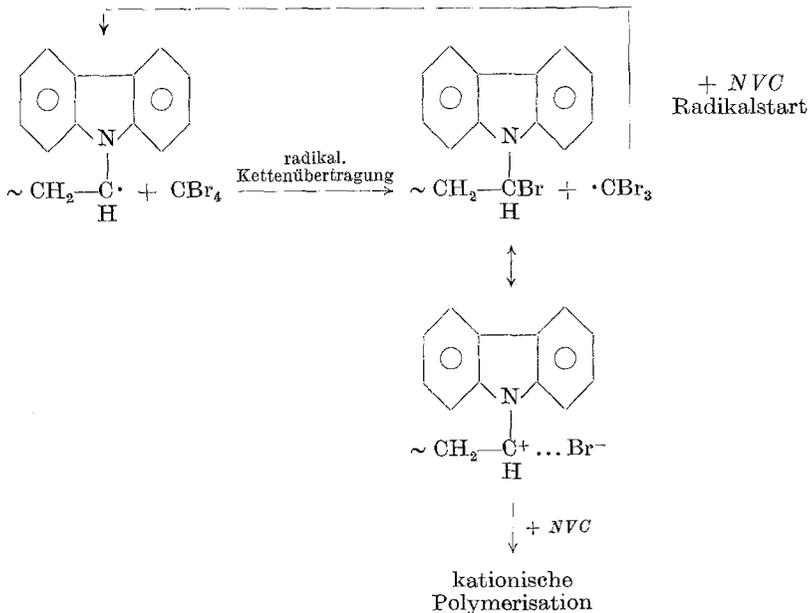


Abb. 1. Der Einfluß von  $\text{CBr}_4$  auf die durch  $\text{AIBN}$  gestartete Dunkel-polymerisation des  $\text{NVC}$  in Benzol bei  $40^\circ\text{C}$ . Kurve 1:  $0,65\text{ Mol/l NVC}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}\text{ Mol/l AIBN}$ . Kurve 2:  $0,65\text{ Mol/l NVC}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}\text{ Mol/l AIBN}$ ,  $6,5 \cdot 10^{-3}\text{ Mol/l CBr}_4$



Durch Zusatz von 5 Volumprozent Methanol zur Benzollösung bei der Polymerisation in Gegenwart von Tetrabromkohlenstoff wird die Bildung von fällbarem Polymeren unterdrückt, während die Polymerisation in Abwesenheit des Tetrabromkohlenstoffs durch einen solchen Zusatz nicht beeinflusst wird.

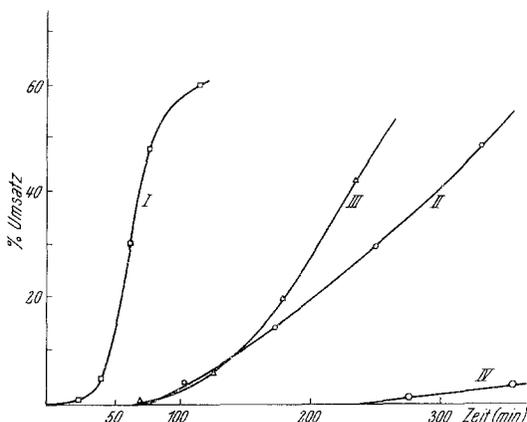


Abb. 2. Die Beeinflussung der durch *AIBN* und  $\text{CBr}_4$  bedingten kationischen Dunkelpolymerisation des *NVC* in Benzol durch verschiedene Inhibitoren bei  $30^\circ\text{C}$ . *NVC* (0,65 Mol/l), *AIBN* ( $2 \cdot 10^{-2}$  Mol/l),  $\text{CBr}_4$  (0,65 Mol/l). Kurve I: ohne Inhibitor, Kurve II: mit Diphenylpicrylhydrazyl ( $2 \cdot 10^{-4}$  Mol/l), Kurve III: mit p-Benzochinon ( $2 \cdot 10^{-4}$  Mol/l), Kurve IV: luftgesättigt, etwa  $2 \cdot 10^{-3}$  Mol/l Sauerstoff

Es ist bekannt, daß Tetrabromkohlenstoff ein sehr wirksamer Kettenüberträger für die radikalische Polymerisation ist<sup>2</sup>. Man kann seine Übertragungskonstante für die radikalische Polymerisation von *NVC* mit Hilfe des Schemas von *Fuhrmann* und *Mesrobian*<sup>3</sup> und der entsprechenden *Q*- und *e*-Werte für *NVC*<sup>4</sup> zu etwa 50 abschätzen. Bei einem radikalischen Prozeß müßte daher bei niedrigem Umsatz extrem kurzkettiges Polymeres gebildet, der Tetrabromkohlenstoff aber so rasch verbraucht werden, daß bei 5% Polymerisationsumsatz schon ein kräftiger Anstieg der  $[\eta]$ -Werte des Polymeren erfolgen müßte und bei 20% Umsatz die  $[\eta]$ -Werte bereits in der Nähe der ohne Tetrabromkohlenstoffzusatz erhaltenen liegen sollten. Durch die Übertragungswirkung der  $\text{CBr}_3$ -Endgruppen des Polymeren werden diese Verhältnisse nicht grundsätzlich geändert.

<sup>2</sup> Z. B. J. W. Breitenbach, O. F. Olaj und A. Schindler, *Mh. Chem.* **91**, 205 (1960).

<sup>3</sup> N. Fuhrmann und R. B. Mesrobian, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 3281 (1954).

<sup>4</sup> L. J. Young, in: J. Brandrup und E. H. Immergut, „Polymer Handbook“, Interscience, New York-London-Sidney, 1966, Kap. II, p. 342.

Der wirklich beobachtete Reaktionsverlauf läßt sich verstehen, wenn man annimmt, daß als Folge der Übertragungsreaktion eine kationisch-polymerisationsaktive Species vom Typ eines 9-( $\alpha$ -Bromalkyl-)carbazols entsteht, das eine ähnliche ionische Struktur besitzen dürfte, wie die ihm strukturell verwandten ( $\alpha$ -Halogenalkyl-)amine<sup>5</sup>.

Diesem Mechanismus entspricht es auch, daß in den methanolischen Filtraten nach Ausfällung des Polymeren Bromidionen nachgewiesen werden können. Außerdem werden bei Polymerisationsversuchen an *NVC*-Lösungen in Benzol mit HBr als kationischem Starter in Konzentrationen, die etwa den Bromidmengen in den Filtraten entsprechen, vergleichbare Polymerisationsgeschwindigkeiten erhalten.

Von Interesse ist schließlich die Einwirkung von Radikalinhibitoren auf das *NVC*—*AIBN*—*CBr<sub>4</sub>*-System (Abb. 2). Die beobachtete Inhibition bzw. Verzögerung bedeutet, daß durch den Radikalabfang die Bildung der kationisch-aktiven Species verhindert bzw. verlangsamt wird.

Unsere Ergebnisse zeigen, daß in dem System *NVC*—Tetrabromkohlenstoff durch eine konventionelle Radikalquelle ein kationischer Polymerisationsprozeß initiiert wird. Sie liefern auch eine Möglichkeit zur Erklärung der bei Lichteinwirkung erhaltenen Ergebnisse; auch dort kann ein primäres Radikalprodukt auf einem analogen Weg zu einer kationisch polymerisierenden Species führen.

<sup>5</sup> H. Böhme, E. Mundlos und O. E. Herboth, Chem. Ber. **90**, 2006 (1957); **91**, 340 (1957).